

2013 年度 修士論文要旨

TiO<sub>2</sub> 直接コート CdSe 系量子ドットの作製と評価

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 玉井研究室 平井孝佳

【序論】ナノ半導体であるコロイド量子ドットを用いた太陽電池は、安価な次世代高効率太陽電池として期待されている。しかし、そのエネルギー変換効率は理論値よりもはるかに低い。その原因の 1 つは、配位子として量子ドット表面に存在する有機分子が、量子ドットから電極への電子移動においてエネルギー障壁となっていることである<sup>1)</sup>。そこで本研究では、チタンアルコキシドを用いて、量子ドットを TiO<sub>2</sub> で薄く直接コートすることにより、太陽電池電極として使用される TiO<sub>2</sub> 電極に量子ドットを直接接合させることで、有機分子を排除して電子移動時のロスをなくすことを目指した。まず、チタンアルコキシドを用いて TiO<sub>2</sub> 直接コート CdSe 系量子ドットを作製した。さらに、同方法を利用して TiO<sub>2</sub> ナノ粒子に量子ドットを直接接合し、これらをピコ秒蛍光寿命測定およびフェムト秒過渡吸収分光法を用いて、電子移動特性を評価した。

【TiO<sub>2</sub> 直接コート量子ドットの作製】配位子がオレイン酸 (OA) である CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S 量子ドット (シクロヘキサン分散) にチタンアルコキシドである Titanium(IV) isopropoxide (TIP) をアルゴン雰囲気下で加えて攪拌した。TIP 添加量は量子ドットをおよそ 0.5, 1, 2 モノレイヤー (ML) 覆うのに必要な量を加えた。TIP 添加後、図 1(a) に示すように量子ドットの発光効率が添加量に応じて徐々に減少することから、OA が TIP に置換されていることが示唆された。また、図 1(b) 挿図に示すように、TIP 置換後の量子ドットは水相に移ることがわかった。

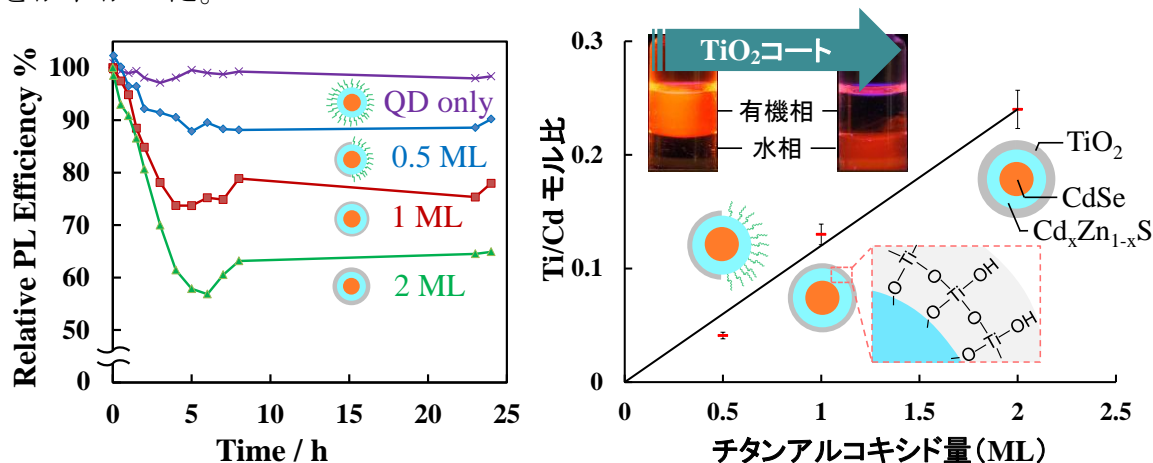


図 1 (a) 発光効率の時間変化

(b) 元素分析および水相移動(挿図)

次に元素分析を行うために、シクロヘキサン、界面活性剤である Igepal, アンモニア水による逆ミセル溶液を加え, TIP の加水分解を進めて量子ドットを水相に移し, 脱水縮合により  $\text{TiO}_2$  でコートした後, シリコンアルコキシドを加えて,  $\text{TiO}_2$  コートの上に安定な  $\text{SiO}_2$  コートを施した。この試料の Ti/Cd モル比は, 図 1(b) に示すように TIP 添加量にほぼ比例することがわかった。また, 量子ドットを基板に固定し, TIP で置換した後に OA が残留していないことを FTIR 分析より確かめた。これらの結果から, TIP を用いて, 量子ドットを  $\text{TiO}_2$  で直接コートできることがわかった。

【電子移動特性評価】OA が配位子である CdSe/CdS 量子ドット (シクロヘキサン分散) を同様に TIP で置換し, 発光効率の時間変化および蛍光寿命, 過渡吸収スペクトルを測定した。この時, 過渡吸収分光は量子ドット 1 個あたりの平均励起子数  $\langle N \rangle = 1$  の励起光強度を用いた。これらにより, 数ピコ～ナノ秒領域においては TIP 置換の前後でほぼ変化が見られず, 置換による電子移動や電子トラップが生じていないことがわかった。

次に, ガラス基板上に  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子 (20 nm) を含むペーストをスピスコートにより塗布し,  $450^\circ\text{C}$  で焼結させることで  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子膜を作製した。さらに, TIP に置換した同じ CdSe/CdS 量子ドットをこの  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子膜上へアルゴン雰囲気下で複数回ドロップキャストした後, TIP をさらに加水分解・脱水縮合させることで, 図 2 挿図に示すように  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と量子ドットを直接接合し, さらに  $\langle N \rangle = 1$  における過渡吸収スペクトルを測定した。この過渡吸収スペクトルの第一吸収 (1S) ブリーチのダイナミクス (図 2) から, 表面が OA の量子ドットに比べて TIP 置換を施した量子ドットは, 100 ps 以内における速い寿命成分が増加していることがわかった。これは TIP が加水分解・脱水縮合したことで,  $\text{TiO}_2$  と量子ドットが直接接合され,  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と量子ドットの距離が OA の場合よりもはるかに短くなったこと, さらに有機分子によるエネルギー障壁が減少したことで, 量子ドットから  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子への電子移動がより起こりやすくなったためと考えられる。

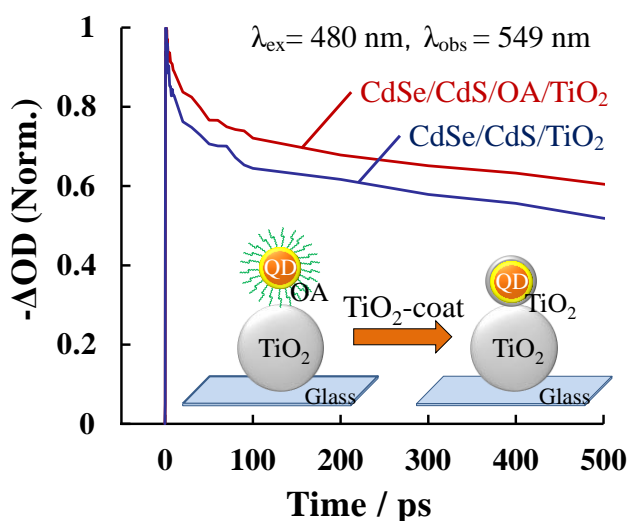


図 2 1S ブリーチ過渡吸収ダイナミクス

1) P. Szymanski et al., *Chem. Commun.* **47**, 6437 (2011).